

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 C 45-16
C 07 C 49-06
C 07 C 47-02
C 07 C 47-20
B 01 J 23-86

⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 23 58 254 A1

⑪

Offenlegungsschrift 23 58 254

⑫

Aktenzeichen: P 23 58 254.9

⑬

Anmeldetag: 22. 11. 73

⑭

Offenlegungstag: 5. 6. 75

⑯

Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲

⑳

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Aldehyden oder Ketonen durch katalytische Dehydrierung von Alkoholen

㉑

Anmelder: Wacker-Chemie GmbH, 8000 München

㉒

Erfinder: Sommer, Oswin, Dipl.-Ing. Dr.; Knörr, Fritz, Dipl.-Chem. Dr.; 8263 Burghausen

IA 4CZ ACCY 1A

ORIGINAL INSPECTED

⊕ 5.75 509 823/1008

5/120

München, den 9. Nov. 1973
FE-PÄT/Dr.Ks/Dg
2358254

Wa 7311

Verfahren zur Herstellung von Aldehyden oder Ketonen
durch katalytische Dehydrierung von Alkoholen

Die katalytische Dehydrierung von primären Alkoholen zu den entsprechenden Aldehyden ist bekanntlich deshalb schwierig, weil die für die Dehydrierung benötigten Katalysatoren neben ihrer dehydratisierenden Wirkung in der Regel eine nicht unwesentliche dehydratisierende Wirkung auf die Alkohole ausüben, wodurch Olefine als Nebenprodukte entstehen und die Aldehyd-Ausbeute vermindert wird. Daneben können als ausbeutemindernde Nebenprodukte Säuren, Ester und Acetale und in manchen Fällen sogar durch Zersetzung der entstehenden Carbonylverbindungen Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxyd, sowie Polymerisate auftreten.

Als Dehydrierungskatalysatoren sind eine Vielzahl von Metallen und deren Oxyde vorgeschlagen worden. Kupfer und Nickel, sowie deren Oxyde sind teilweise auch erfolgreich angewendet worden, aber zahlreiche Nachteile mußten mit dem Gebrauch derartiger Metalle in Kauf genommen werden; denn reduzierbare Oxyde bzw. deren Metalle sind meist gegen Vergiftungen anfällig. Schwerer reduzierbare Oxyde, wie z.B. Zinkoxyd, sind trotz Widerstandsfähigkeit gegen Vergiftung meist weniger aktiv und erfordern relativ hohe Temperaturen zu ihrer Aktivierung, wodurch die dehydratisierende Wirkung meist erhöht wird.

Aus der US-Patentschrift 2 178 761 ist die Verwendung eines Zinkchromit-Kontaktes, der mit Kupfer und Cadmiumoxyd dotiert ist, bekannt, wobei aber niedrige Umsätze bei hohem Anfall an Nebenprodukten erreicht werden.

Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden oder Ketonen durch katalytische Dehydrierung von primären oder sekundären Alkoholen und Alkenolen mit 5-15 C-Atomen in Gegenwart eines Zinkchromit-Katalysators, bei dem das molare Verhältnis

von Zinkoxyd zu Chrom-III-oxyd 0,8 bis 1,2 : 0,5 - 0,8 beträgt und der mit 2-10 Gew. % Kupferoxyd, vorzugsweise 3-5 Gew. % Kupfer-II-oxyd, sowie 0,5-5 Gew. % Kadmiumoxyd, vorzugsweise 1-1,5 Gew. % Kadmiumoxyd dotiert ist, bei erhöhter Temperatur. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß dem Zinkchromit-Katalysator 5-15 Gew. % Chrom-III-oxyd, bezogen auf den Katalysator zugesetzt werden, wobei das Chrom-III-oxyd in Form von Ammon dichromat zugemischt und der Katalysator anschließend durch Temperi n bei 300-450 °C in einen hochaktiven verteilten Zinkchromit-Katalysator übergeführt wird.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführung des vorliegenden Verfahrens werden 8-10 Gew. % Chrom-III-oxyd, bezogen auf den Katalysator, zugesetzt.

Den hochaktiven fein verteilten Katalysator erhält man, indem die an sich in bekannter Weise durch Fällung gewonnene Kontaktzusammensetzung, die ein Metall-Ammonchromat darstellt, thermisch zer setzt, anschließend mit der entsprechenden Menge Ammon dichromat vermischt und bei den genannten Temperaturen getempert wird.

Die angegebenen Prozentzahlen an Kupfer-II-oxyd und Kadmiumoxyd beziehen sich auf den fertiggestellten Rohkontakt, der durch thermische Zersetzung der Metall-Ammonchromat-Fällung erhalten wird.

Der Tempervorgang besteht darin, daß die erhaltene Kontaktmatrix für mehrere Stunden auf 300-400 °C erhitzt wird. Geeignete Zeiten für die Temperung sind 3-5 Stunden. Günstige Temperresultate werden bei einer 4stündigen Temperung mit 400 °C erzielt.

Der Katalysator kann durch die üblichen Methoden geformt oder aufgebracht auf einen inerten Träger, wie z.B. Bimstein, to dgebranntes Aluminiumoxyd, Siliciumcarbid oder Kieselgur zum Einsatz kommen.

Weiterhin kann der Kontakt in Wirbelschicht, bevorzugt aber als Festbett, gemäß den bekannten Methoden verwendet werden.

Günstige Verfahrensergebnisse werden erzielt, wenn die Dehydrierung bei Temperaturen von 270-450 °C, vorzugsweise bei 350-400 °C, und einem Druck von 0,01-2 ata, vorzugsweise 0,5-1 ata, durchgeführt wird.

Die Kontaktzeit hängt von der Arbeitstemperatur und dem gewünschten Umsetzungsgrad ab. Bei den genannten Temperaturen werden hohe Umsätze und wenig Nebenprodukte erhalten, wenn die Verweilzeit der Alkoholdämpfe, bezogen auf das leere Reaktorvolumen, bei 10-50 sek., vorzugsweise 25-35 sek., liegt.

Besonders günstige Umsatzwerte werden erreicht, wenn zusätzlich der Wassergehalt der eingesetzten Alkohole gering ist. Für das vorliegende Verfahren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Wassergehalt der zum Einsatz kommenden Alkohole 0,2 Gew. %, bezogen auf den eingesetzten Alkohol, nicht überschreitet.

Zur Herstellung von Aldehyden oder Ketonen geeignete Ausgangsverbindungen sind primäre oder sekundäre gesättigte Alkohole mit 5-15 C-Atomen, aber auch die entsprechenden ungesättigten Vertreter dieser Klasse, wie Alkenole. Bei all den genannten Verbindungen handelt es sich um Alkohole mit sowohl geradkettiger als auch verzweigter Kohlenstoffkette.

Es ist überraschend, daß der Katalysator durch den Zusatz des dreiwertigen Chromoxyds eine gesteigerte Aktivität aufweist, die auch über einen längeren Zeitraum erhalten bleibt. Vergiftungserscheinungen bzw. Desaktivierung können auch bei kontinuierlicher Belastung über einen längeren Zeitraum nicht festgestellt werden. So ist z. B. bei der Dehydrierung von 2-Äthylbutanol nach 12 monatiger ununterbrochener Betriebsdauer unter Verwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Katalysators keine Abnahme des Umsatzes sowie der Selektivität festzustellen.

Die Selektivität ist sehr gut. Es treten fast keine Nebenprodukte auf. Eine dehydratisierende Wirkung wurde nicht beobachtet. Die Nebenprodukte liegen unter 1,5 Gew. % und setzen sich fast durchwegs aus Aldehyden bzw. Ketonen mit niedriger C-Atomzahl zusammen,

die fast ausschließlich vor dem angestrebten Aldehyd, bzw. Keton sieden. Umsätze von 85-90 Gew. % werden ohne weiteres erreicht.

Bedingt durch den hohen Umformungswert, die extrem hohe Selektivität, geringen Prozentsatz an Nebenprodukten und die auffallend lange Lebensdauer des Katalysators, besteht die Möglichkeit, das aus dem Kontaktöfen austretende Aldehyd-Alkoholgemisch bzw. Keton-Alkoholgemisch in einer nachgeschalteten Rektivizierkolonne zu trennen. Der Blasenablauf, der höher siedende, nicht umgesetzte Alkoholanteil wird in Umlauf gehalten und kontinuierlich dem Ausgangsprodukt zugefügt.

Wird das Spaltprodukt nach der katalytischen Dehydrierung kondensiert, so erfolgt fast durchwegs eine azeotrope Destillation zur Trennung des Aldehyds bzw. Ketons vom Alkohol mit Wasser als Schlepper. Der bei dieser Prozedur mit Wasser gesättigt anfallende Retouralkohol wird wegen der Wassersensitivität des Katalysators zweckmäßigerweise durch Durchleiten über ein Molekularsieb-Bett entwässert.

Die in nachstehenden Beispielen angegebenen Prozentzahlen für Katalysatoraktivität, Umsatz und Selektivität verstehen sich als Gew. %.

Beispiel 1

Der erfindungsgemäße Katalysator wird durch Auflösen der Salze Zinknitrat 0,825 Mol, Kupfernitrat 0,1 Mol und Cadmiumnitrat 0,0188 Mol in Wasser bis zu einer gesättigten Lösung und anschließender Fällung mit 0,5 Mol Ammoniumchlorid, ebenfalls in Wasser (400 ml) gelöst, durch tropfenweise Zugabe von 25 %iger Ammoniaklösung (60 ml) hergestellt. In die gemeinsame Lösung der Nitratsalze läßt man unter Rühren bei einer Temperatur von 50 °C die Ammoniumchloridlösung langsam zutropfen. Der sich abscheidende Niederschlag enthält das Zinkchlorid-Addukt. Durch die weitere Neutralisation der Mutterlauge mit Ammoniak bis zum pH = 7 werden die Promotoren quantitativ als Addukte gefüllt. Das gefüllte Präzipitat wird portionsweise mit wenig Wasser zur Entfernung der Nitrate gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

Das erhaltene Metall-Ammoniumchlorid wird anschließend in einem Drehrohrofen thermisch zerstört. Dies geschieht durch vorsichtiges Erhitzen des Rohadduktes bis zu Ofentemperaturen

zwischen 150-200 °C. Der erhaltene Rohkontakt ist schwarz und zeigt im Röntgendiagramm keine Interferenzen. Dieses Mehrstoffkomponentengemenge aus Oxyden des Zinks, Kupfers, Cadmiums und Chroms besitzt in dieser amorphen Beschaffenheit dehydrierende Wirkung. Die Aktivität ist noch gering, die Selektivität ebenso. Zur Erzielung hoher Aktivitäten, Umsätze und großer Selektivität der katalytischen Matrix wird dem Rohkontakt, der in einer Menge von 150 g vorliegt, 24,57 g Ammoniumchromat zugesetzt und anschließend diese Kontaktmatrix 4 Stunden bei 400 °C getempert. Der auf die Weise hergestellte Katalysator ist für Dehydrierungsreaktionen von Alkoholen in der Dampfphase sehr spezifisch und besitzt eine hohe Aktivität und Selektivität. Seine spez. Oberfläche beträgt $48 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET-Verfahren, Messung N₂).

23 g des erhaltenen Katalysatorpulvers werden auf 75 g Bimstein aufgetragen. Dazu wird der Kontakt in Wasser aufgeschlämmt, anschließend Bimsteine zugefügt und durch langsames Abdampfen des Wassers unter rotierender Bewegung die Oberfläche der Bimsteine mit Kontakt überzogen. Diese werden in ein Glasrohr von 16 mm lichter Weite und 1.200 mm Länge eingefüllt. In der Achse des Rohres befindet sich ein in einem dünnen Glasrohr verschiebbar angeordnetes Thermoelement. Das Reaktionsrohr wird in einen elektrisch beheizten Ofen eingeführt und mit einem Alkoholverdampfer verbunden. Die aus dem Reaktionsrohr austretenden heißen Reaktionsgase werden in einem Wasserkühler kondensiert und der gebildete Wasserstoff gesondert abgeleitet. Bei einer stündlichen Belastung von 80 ccm wasserfreiem 2-Aethylbutanol und einer Reaktionstemperatur von 375 °C bei Atmosphärendruck beträgt der Umsatz 85 %, die Selektivität liegt bei 99,8 %.

Mit dem gleichen Katalysator, jedoch unter anderen Bedingungen, werden die folgenden Ergebnisse bei der Verwendung des vorstehend genannten Alkohols erzielt:

2-Aethylbutanol Dosierung ccm/h	Reaktions- temperatur °C	Aktivität d. Katalysators %	Umsatz %	Selektivität v. 2-Aethylbutanal %
110	350	73	68	93
100	"	77	75	98,4
80	"	84	85	99,4
65	"	84,5	84	99,8
50	"	84	80	98,5
30	"	80	75	97,7
83,5	250	40,5	38	94,0
"	300	73,0	73	90
"	350	86,7	85	99,8
"	375	92,7	86	99,8

Vergleichsversuch A

Dieser Versuch wird mit einem Zinkchromit-Katalysator, der entsprechend der US-Patentschrift 2 178 761, Beispiel II, jedoch ohne Ammon dichromat-Zusatz getempert wurde, durchgeführt. 23 g des Katalysators werden in der in Beispiel 1 aufgeführten Versuchsanordnung geprüft. Bei einer stündlichen Belastung von 80 ccm wasserfreiem 2-Aethylbutanol, einer Reaktionstemperatur von 375 °C und Atmosphärendruck wird folgendes Ergebnis erhalten:

Aktivität des Katalysators %	Umsatz %	Selektivität von 2-Aethyl- butanal %
78 %	67 %	87 %

Beispiel 2

Mit dem gemäß Beispiel 1 hergestellten Katalysator und der beschriebenen Vorrichtung und unter den dort angegebenen Bedingungen werden 70 ccm/h wasserfreies n-Hexanol bei einer Temperatur von 375 °C über den Kontakt geleitet. Es wird folgendes Ergebnis erhalten:

Aktivität des Katalysators %	Umsatz %	Selektivität von Capron- aldehyd %
85 %	87 %	98,3 %

Beispiel 3

Über den in Beispiel 1 verwendeten Katalysator wird bei einer Temperatur von 375 °C in dort beschriebener Dehydrierungsapparatur unter gleichen Bedingungen 80 g/h wasserfreies Pentanol (3) geleitet. Dabei wird folgendes Ergebnis erhalten:

Aktivität des Katalysators	Umsatz	Selektivität v. Pentanon (3)
95 %	91 %	99,9 %

Beispiel 4

Das Verfahren nach Beispiel 1 wurde wiederholt. Der Wassergehalt von 2-Äthylbutanol betrug 0,20 Gew.% bezogen auf 2-Äthylbutanol. Unter diesen Bedingungen ergeben sich:

Aktivität des Katalysators	Umsatz	Selektivität von 2-Äthyl butanol
84 %	60 %	95 %

Beispiel 5

Unter Verwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Katalysators und unter den dort angegebenen Bedingungen werden 80 ml/h Penten (4)ol (1) in den Dehydrierungsofen eingespeist. Dabei wird folgendes Ergebnis erhalten:

Aktivität des Katalysators	Umsatz	Selektivität v. Penten- (4) al
81 %	78 %	93 %

Beispiel 6

Der gemäß Beispiel 1 hergestellte Katalysator wird in der ebenfalls dort beschriebenen Versuchsausrüstung verwendet. Stündlich werden 80 ccm Decanol (1) über den Katalysator geleitet. Bei einer Dehydrierungstemperatur von 400 °C und Atmosphärendruck erhält man folgendes Ergebnis:

Aktivität des Katalysators	Umsatz	Selektivität v. Decanal(1)
84 %	77 %	85 %

P a t e n t a n s p r ü c h e

- (1.) Verfahren zur Herstellung von Aldehyden oder Ketonen durch katalytische Dehydrierung von primären oder sekundären Alkoholen mit 5-15 C-Atomen in Gegenwart eines Zinkchromit-Katalysators, bei dem das molare Verhältnis von Zinkoxyd zu Chrom-III-oxyd 0,8-1,2 : 0,5-0,8 beträgt und der mit 2 - 10 Gew.% Kupfer-II-oxyd sowie 0,5-5 Gew. % Kadmiumoxyd dotiert ist, bei erhöhter Temperatur d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß dem Zinkchromit-Katalysator 5-15 Gew. % Chrom-III-oxyd, bez. auf den Katalysator, zugesetzt werden, wobei das Chrom-III-oxyd in Form von Ammon dichromat zugemischt und durch Temperiern bei 300 - 450 °C in einen hochaktiven verteilten Zinkchromit-Katalysator übergeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß 8-10 Gew.% Chrom-III-oxyd, bez. auf den Katalysator, zugesetzt werden.